

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-56286

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)3月20日

C 23 F 3/04
H 01 M 4/70

6793-4K
6821-5H

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 アルカリ電池

⑯ 特 願 昭59-153084

⑰ 出 願 昭59(1984)7月25日

⑱ 発 明 者 千 葉 信 昭 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内
⑲ 発 明 者 吉 田 和 正 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内
⑳ 出 願 人 東芝電池株式会社 東京都品川区南品川3丁目4番10号
㉑ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ電池

2. 特許請求の範囲

(1) 表面の銅層もしくは銅合金層を過酸化水素と有機酸及び有機酸塩から選ばれる1種以上とよりなる化学研磨液で研磨し、ベンゾトリアゾール又はその誘導体を少なくとも含む被膜を形成してなる負極集電体を備えたことを特徴とするアルカリ電池。

(2) 有機酸が酢酸、シュウ酸、酢酸、クエン酸又はグルコン酸であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ電池。

(3) 化学研磨液のpHが3.0~5.0であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ電池。

(4) 被膜がベンゾトリアゾール又はその誘導体と両イオン性界面活性剤とからなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ電池。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明はアルカリ電池に関し、特に負極集電体を改良したアルカリ電池に係る。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

例えば、ボタン型酸化銀電池の場合では、一般に負極集電体(負極容器)としてステンレスと銅又は銅合金との二層クラッド板、或いはニッケルとステンレスと銅又は銅合金との三層クラッド板を、その銅又は銅合金側が容器の内側となるように絞り加工したものが使用されている。かかる絞り加工等により造られた負極容器の銅層又は銅合金層の表面には、クラッド板の製造、スリット加工、打抜き絞り加工等の工程において、銅の酸化物の生成、潤滑油の汚れやゴミの付着が生じる。またステンレス、ニッケル等の金属の微細片も付着する。

ところで、従来より電池組立前には、アルカリ脱脂洗浄の処理が行なわれている。しかしながら、上記負極容器の銅層又は銅合金層にステ

シレス、ニッケル等の微細片が付着したり、付着後にプレスされた場合にはアルカリ脱脂処理ではそれら微細片を完全に除去できず、電池の組立後において水素ガスの発生要因となる。

即ち、負極容器の銅層又は銅合金の面は、アルカリ電解液の存在により負極活物質の汞化亜鉛と接触してアマルガム化と亜鉛メッキとが行なわれる。このため、銅層又は銅合金層は亜鉛より貴な金属であるにもかかわらず、亜鉛と接触しても水素ガスの発生は抑制される。しかしながら、銅層又は銅合金層の面にステンレス、ニッケル等の微細片が付着すると、その金属は水素過電圧が小さいので、負極容器にアルカリ電解液と亜鉛とが充填された場合、水素ガスを発生する。また、銅の酸化物、油、ゴミ等の場合は、アルカリ電解液がある状態で汞化亜鉛と接触した場合、銅層又は銅合金層が汞化と亜鉛メッキがなされるまでに時間がかかる。このため、銅層又は銅合金層から水素ガスが発生する。電池製造時は、負極容器に汞化亜鉛及びアルカ

-3-

二層又は三層クラッド板のステンレス層にまで達している場合はガス発生の原因となる。

(2) 前記化学研磨液は高酸性(約 pH 1 以下)のため、少量の化学研磨液が銅層又は銅合金層の表面に残留しただけで、酸化皮膜が生成する。こうした酸化皮膜の生成は水素ガスの発生原因となり、破裂や漏液を招く。

なお、上述した問題点はボタン型アルカリ電池に限らず、円筒型アルカリマンガン電池の負極集電体としての銅又は銅合金の集電棒においても孔食を招き、これにより負極集電体と絶縁パッキングとの接合面の密着性を損なうため、電池内部の電解液が外部に漏液し易くなるという欠点を有する。

〔発明の目的〕

本発明は孔食の発生がなく、清浄化された負極集電体を備え、破裂や漏液を防止した高寿命のアルカリ電池を提供しようとするものである。

〔発明の概要〕

本発明は表面の銅層もしくは銅合金層を過酸

リ電解液を充填後、すぐに電池を封口するので、水素ガスの発生は封口された電池内で続くことになる。こうした水素ガスの発生が起これると、電池内部に水素ガスが充填して内圧が高まり、破裂や漏液の原因となる。

このようなことから、最近、電池組立前に表面の銅層又は銅合金層を過酸化水素水と硫酸とからなる化学研磨液で研磨した負極容器が用いられている。しかしながら、かかる化学研磨された負極容器は次のような欠点を有する。

(1) 前記化学研磨液は過酸化水素水の濃度が約 2~6 mol/l、硫酸濃度が約 0.1~2.0 mol/l と高濃度で、非常に腐食性の高い溶液である。このため、研磨速度が 0.1~0.5 g/dm²・min と比較的速いので、局部的な孔食が発生し易い。特に、絞り加工された負極容器の折り曲げ部や折り返し部の近傍の銅層又は銅合金層の表面は、加工によって粗くなり、かつ加工前より薄くなっているため、孔食が発生し易い。こうした孔食の発生は、漏液の原因となる。また、孔食が

-4-

化水素と有機酸及び有機酸塩から選ばれる 1 種以上とよりなる化学研磨液で研磨し、ベンゾトリアゾール又はその誘導体を少なくとも含む被膜を形成してなる負極集電体を備えたことを特徴とするものである。かかる本発明によれば、孔食を生じることなく清浄化され、かつその清浄状態がベンゾトリアゾール等の被膜で保持された銅層もしくは銅合金層を表面に有する負極集電体を備えたアルカリ電池を得ることができる。その結果、表面の銅層もしくは銅合金層に付着した酸化物、油、金属の微細片による水素ガスの発生、容器破裂を防止し、かつ孔食等による漏液を防止した高寿命のアルカリ電池を提供できる。

上記化学研磨液を構成する有機酸としては、例えばヤ酸、シュウ酸、酢酸、クエン酸、グルコン酸等を挙げることができる。また、有機酸塩としては、例えばヤ酸ナトリウム、ヤ酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カリウム等を挙げることができる。

-5-

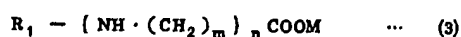
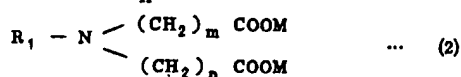
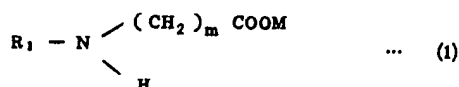
-6-

上記化学研磨液を構成する過酸化水素の濃度は0.2~1.0 mol/lの範囲にすることが望ましい。この理由は、その濃度を0.2 mol/l未満にすると、反応速度が遅く、銅層もしくは銅合金層の面の不純物が十分に除去できなくなる。一方、その濃度が1.0 mol/lを越えると、反応速度が速くなり過ぎ、局部的に薄い銅層もしくは銅合金層部分に孔食等が発生する恐れがある。

上記化学研磨液は、上記過酸化水素の濃度範囲内においてpHが3.0~5.0の範囲にすることが望ましい。この理由は、pHを3.0未満にすると、孔食が発生する恐れがあり、しかも水洗処理を十分に行なわないと、銅層もしくは銅合金層の面に水素ガス発生要因となる酸化皮膜が生成し易くなる。一方、研磨液のpHが5.0を越えると、研磨速度が急激に遅くなり、不純物の除去効果が低下して、ガス発生防止効果や漏液防止効果を十分に達成できなくなる恐れがある。また、過酸化水素の安定性が低下し自己分解が起こり易く、作業性の悪化を招く。

-7-

に、銅層もしくは銅合金層の酸化皮膜生成を防止する。また、ベンゾトリアゾール又はその誘導体の銅層もしくは銅合金層への吸着量を促進し、それら層に対して吸着性の高い防錆皮膜を形成できる。更に、銅層もしくは銅合金層の孔食や粒界に存在する弱い部分を補強し、銅や亜鉛の孔食反応に対する物理的な隔壁の役目をなす。かかる両イオン性界面活性剤としては、特に一分子中にアミノ基又はアミノ残基とカルボキシル基とを同時に含有するものが望ましい。具体的には、次式(1)~(4)で表わされる化合物、又はグリシン、アラニン、バニン、セリン等を挙げることができる。

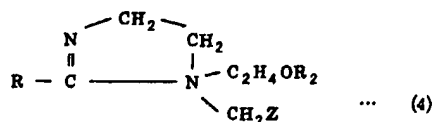


-9-

上記ベンゾトリアゾール又はその誘導体を含む皮膜は清浄化された銅層もしくは銅合金層の面を保護して、その清浄状態を維持すると共に、防錆効果を発揮する。かかるベンゾトリアゾール誘導体としては、例えばメチルベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、エチルベンゾトリアゾール或いは2-メルカプトベンゾトリアゾール等を挙げることができる。こうした皮膜を銅層もしくは銅合金層に形成するには、通常、水やアルコールなどの溶媒に溶解した溶液への浸漬、或いは該溶液の塗布により行なわれる。この場合のベンゾトリアゾール等の濃度は0.01~1.0重量%, より好ましくは0.02~0.1重量%の範囲にすることが望ましい。

なお、研磨した銅層もしくは銅合金層にベンゾトリアゾール又はその誘導体と共に両イオン性界面活性剤を加えた皮膜を形成してもよい。こうした両イオン性界面活性剤の添加により、銅層もしくは銅合金層に数10Å~数100Åのごく薄い吸着膜を形成し、濡れ性を改善すると共に

-8-



[但し式中のR₁は炭素数8~14のアルキル基、m, nは夫々1又は2の整数、Mはアルカリ金属、R₂は水素原子、ナトリウム、又はCH₂COOM基、又はCOOM基、CH₂COOM基又はCH(OH)CH₂・SO₃M基を示す。]

上記両イオン性界面活性剤の中で特に、式(1)、(2)のアルキルモノ(又はジ)アラネートが適している。このような両イオン性界面活性剤を前述した水やアルコールの溶媒中に溶解させる場合は、その濃度を0.01~0.5重量%、特に0.1~0.2重量%の範囲にすることが好ましい。

〔発明の実施例〕

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

実施例1

まず、ニッケル層1、ステンレス層2及び銅

-10-

層3(厚さ30 μ m)からなる厚さ0.3mmの三層クラッド板を絞り加工して第1図に示すボタン型アルカリ電池の負極容器4を作製した。つづいて、この負極容器をシュウ酸4g/l、シュウ酸ナトリウム15g/l、35%過酸化水素80g/l、pH3.5の化学研磨液(液温50℃)で4分間研磨した。次いで、研磨後の負極容器を80℃のベンゾトリアゾールを0.05重量%含む水溶液に30秒間浸漬して銅層表面にベンゾトリアゾールの皮膜を形成した。

こうした研磨処理、ベンゾトリアゾール皮膜が形成された負極容器を用いて第2図に示す酸化銀電池SR54(外径11.6mm、高さ3.05mm)を組立てた。即ち、第2図において5はニッケルメッキした銅板よりなる正極容器、6は該正極容器5内に充填された酸化銀活物質に電導剤として黒鉛を添加してなる正極合剤である。7はイオン透過性のセパレータ、8はアルカリ電解液を含浸させた多孔性繊維物質からなる電解液保持材、9は負極活物質としての汞化亜鉛であ

-11-

た。また、同実施例1、2及び比較例の電池100個について、同様な温度、湿度の試験槽に3カ月間貯蔵した後の水素ガス発生個数を調べた。その結果を同表に併記した。なお、この試験において、水素ガス発生により電池高さが0.5mm以上変化した電池を水素ガス発生電池として判定した。

表

	貯蔵日数に対する漏液個数			ガス発生 個数
	20	40	60	
実施例1	0	1	10	1
2	0	1	5	0
比較例	0	25	59	24

上表より明らかな如く、過酸化水素-硫酸系の化学研磨液で研磨した負極容器を備えた電池(比較例)は、貯蔵日数が20日では漏液個数が零であるが、40日間貯蔵すると、急激に漏液個数が増加する。これに対し、過酸化水素-有機酸系の化学研磨液で研磨し、更にベンゾ

-13-

トリアゾールの皮膜を形成した負極容器を備えた本発明の電池(実施例1)は貯蔵日数40日では若干数の漏液が認められるが、日数が増加しても比較例のように漏液する電池の個数は増加しない。一方、ベンゾトリアゾールと両イオン性界面活性剤の複合皮膜を研磨後に形成した負極容器を備えた電池(実施例2)では、実施例1に比べてより一層、漏液した電池の個数が減少する。また、ガス発生不良についても、本発明の電池はわずか実施例1では1個、実施例2では0個であり、比較例に比べて不良率を著しく改善できることがわかる。

実施例2

第1図図示の負極容器4を実施例1と同様に研磨した後、ベンゾトリアゾールを0.05重量%とラウリルモノアラネートNa塩を0.2重量%含む水溶液(液温80℃)に30秒間浸漬して、その銅層に複合皮膜を形成したものをを用いた以外、第2図図示と同構造の酸化銀電池を組立てた。

比較例

第1図図示の負極容器4を過酸化水素4mol/l、硫酸0.42mol/lの化学研磨液(液温50℃)で1分間研磨したものをを用いた以外、第2図図示と同構造の酸化銀電池を組立てた。

しかして、本実施例1、2及び比較例の電池100個について、温度60℃、湿度90%の試験槽中に貯蔵した後の漏液個数を10倍の顕微鏡で測定したところ、下記表に示す結果を得

-12-

リアゾールの皮膜を形成した負極容器を備えた本発明の電池(実施例1)は貯蔵日数40日では若干数の漏液が認められるが、日数が増加しても比較例のように漏液する電池の個数は増加しない。一方、ベンゾトリアゾールと両イオン性界面活性剤の複合皮膜を研磨後に形成した負極容器を備えた電池(実施例2)では、実施例1に比べてより一層、漏液した電池の個数が減少する。また、ガス発生不良についても、本発明の電池はわずか実施例1では1個、実施例2では0個であり、比較例に比べて不良率を著しく改善できることがわかる。

なお、本発明は上記実施例に示すボタン型アルカリ電池のみに限らず、第3図に示す筒形アルカリ電池にも同様に適用できる。即ち、第3図中の11は正極端子を兼ねた正極容器であり、この容器11内には正極合剤12が加圧充填されている。この正極合剤12の内側には不織布製のセパレータ13を介して負極活物質としての汞化亜鉛14が充填されている。前記正極容

-14-

器11の開口部には合成樹脂製の絶縁パッキング15が挿着され、該容器11の上部を内方向に折曲することにより該パッキング15が締め付け、密着されている。このパッキング15上には負極端子を兼ねる封口板16が取着されており、かつ該封口板16の下面には前記パッキング15及びセパレータ13を貫通して汞化亜鉛14内に延出された真鍮製の負極集電体17が取り付けられている。こうした筒形アルカリ電池の負極集電体17を実施例と同様な組成の化学研磨液で研磨し、更にペンソトリアゾール又はその誘導体の皮膜を形成することによって、その表面に孔食が生じることなく清浄化できるため、前述したのと同様な理由によりガス発生の原因となる不純物を除去でき、更に絶縁パッキング15との密着性が良好となり、破裂や漏液を確実に減少させることができる。

〔発明の効果〕

以上詳述した如く、本発明によれば孔食の発生がなく、清浄化された負極集電体を備え、破

裂や漏液を防止した高寿命のアルカリ電池を提供できる。

4. 図面の簡単な説明

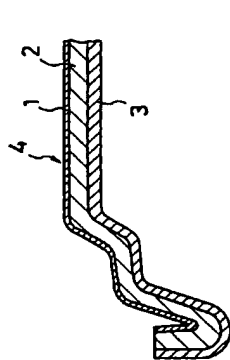
第1図は本発明の実施例における負極集電体を示す拡大断面図、第2図は同実施例によって得られたボタン型アルカリ電池を示す縦断面図、第3図は本発明の他の実施例を示す筒形アルカリ電池を示す縦断面図である。

1…ニッケル層、2…ステンレス層、3…銅層、4…負極容器、5、11…正極容器、6、12…正極合剤、7、13…セパレータ、9、14…汞化亜鉛、10、15…絶縁パッキング、17…負極集電体。

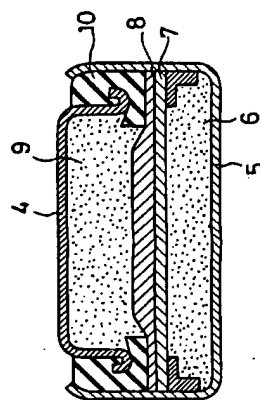
出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

-15-

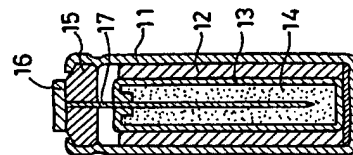
-16-



第1図



第2図



第3図